Beitrag zur Kenntnis

einiger

aromatischer N-Phosphine.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Curt Roeber,

approb. Apotheker,

aus

Oschatz (Sachsen).

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1896.

Referent: Prof. Dr. A. Michaelis.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Dem Andenken

seines verstorbenen Vaters

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Die bemerkenswerte Thatsache, dass einzelne Elemente übereinstimmendes Verhalten unter sich zeigen, wurde zuerst von John A. B. Newlands einer näheren Beobachtung unterzogen, indem er bemerkte und im Jahre 1865 auch veröffentlichte,[1] dass über je sieben Glieder mit analogen Eigenschaften begabte Elemente wiederkehren, welches Verhalten er als Gesetz der Oktavität bezeichnete. Einige Jahre später schon und zwar im Jahre 1869 gelang es sowohl Mendelejeff[2] wie Lothar Meyer[3] das diesen Verhalten zu Grunde liegende Gesetz der Periodizität aufzufinden, wonach alle Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen periodische Funktionen der Atomgewichte darstellen.

---

[1]) On the discovery of the periodic law by John A. B. Newlands 1884. Berl. Ber. 1880, 13, 259.

[2]) Mendelejeff, Grundl. d. Chemie 1891, 683, 692.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 1871, Suppl. 7, 354.

„ „ „ 1872, „ 8, 133.

A. W. Hoffmann und Würtz hatten schon früher (1848) gezeigt, wie man im Ammoniak ein Wasserstoffatom nach dem andern durch organische Reste ersetzen kann. Ein reiches Forschungsgebiet eröffnete sich nun, indem dieses Verhalten auch auf diejenigen Elemente übertragen wurde, die nach dem periodischen System in derselben Gruppe ihren Platz gefunden hatten. A. W. Hoffmann, Michaelis, Thenard, Bunsen, Landolt und andere bauten dieses interessante Gebiet mehr und mehr aus. A. W. Hoffmann, der Entdecker der Amine, und Thenard versuchten nun auch analoge Phosphor-Verbindungen herzustellen. Es gelang ihnen dies wohl bei der Einführung aliphatischer Radikale, während A. Michaelis das Verdienst gebührt, die bisher noch nicht dargestellten aromatischen Phosphine entdeckt zu haben.

Die den Verbindungen zu Grunde liegenden Darstellungsmethoden sind folgende:

Die Dämpfe des Kohlenwasserstoffs und des Phosphortrichlorids werden in Dampfform durch ein glühendes Rohr geleitet, wobei nach der angegebenen Formel das Phenylchlorphosphin entsteht:

$$PCl_3 + C_6H_6 = C_6H_5 . PCl_2 + HCl.$$

Dieses Verfahren jedoch gelingt nur bei Anwendung von Benzol, während Toluol schon Zersetzungsprodukte giebt und zwar wie Michaelis und Lange nachwies, Dibenzyl und Stilben, neben freiem Phosphor. Für die höher zusammengesetzten aromatischen Kohlenwasserstoffe ist eine andere

ganz allgemeine Methode anwendbar, bei welcher man auch vom Phosphortrichlorid und der entsprechenden Quecksilberverbindung ausgeht und zwar bei Anwendung höherer Temperatur im zugeschlossenen Rohr:

$$PCl_3 + Hg\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} = C_6H_5PCl_2 + C_6H_5HgCl.$$

Obgleich die Synthese zum erwünschten Ziele führt, giebt sie doch recht wenig Ausbeute und nimmt wegen der Darstellung der Quecksilberverbindung doch immerhin geraume Zeit in Anspruch.

Später gelang es dem genannten Forscher mit seinem Schüler Panek[1] eine allgemein recht günstige Ausbeute liefernde Methode aufzufinden, die auf der von Friedel und Kraft entdeckten Reaktion basierte. Der betreffende aromatische Kohlenwasserstoff nebst Phosphortrichlorid wird mit Chloraluminium am Rückflusskühler längere Zeit erwärmt, wobei besonders darauf zu achten ist, dass ein frisch bereitetes Chloraluminium und genügend Phosphortrichlorid zur Verwendung kommt, weil durch ein oxychloridhaltiges Präparat die Ausbeute nicht allein vermindert wird, sondern sogar vollständig die Bildung der Chlorphosphine unterbleibt. So wurden denn sehr bald die mannigfaltigsten Phosphorverbindungen nach dieser letzteren Synthese hergestellt.

---

[1]) Annal. 212, 203.

Bei substituierten Benzolen kann aber die Reaktion auch anders verlaufen, was ich auch bei meinen vorliegenden Untersuchungen sehr genau zu beobachten hatte. Beim Anisol und Phenetol tritt PCl_2 entweder in den Kern oder nach Verdrängung des Methyls in die Seitengruppe.

Ph. Kunz[1] gelang es, den Beweis aus den Zersetzungsprodukten zu erbringen, dass aus Anisol sowohl als auch aus Phenetol bei Anwendung des käuflichen, stark oxychloridhaltigen Chloraluminiums die Chlorphosphine entstehen, bei denen also der Phosphor direkt an den Kohlenstoff gebunden ist, während frisches selbstbereitetes $AlCl_3$ die sogenannten „O-Chlorphosphine" lieferten, bei denen ein Sauerstoffatom die Vermittelung von Kohlenstoff und Phosphor herstellt, und welche auch Noack[2] durch direkte Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Phenole erhielt:

1. $C_6H_5OCH_3 + PCl_3 = C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ PCl_2 \end{cases} + HCl$

$C_6H_5OC_2H_5 + PCl_3 = C_6H_4 \begin{cases} OC_2H_5 \\ PCl_2 \end{cases} + HCl.$

2. $C_6H_5OCH_3 + PCl_3 = C_6H_5OPCl_2 + CH_3Cl$

$C_6H_5OC_2H_5 + PCl_3 = C_6H_5OPCl_2 + C_2H_5Cl.$

Bei den einzelnen Abschnitten meiner Arbeit werde ich auf die hier gemachten Angaben bezüglich der Darstellungsweise wieder zurückkommen.

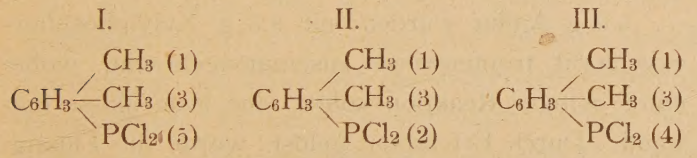
[1]) Ph. Kunz, Inaug.-Diss. Rostock 1894.
[2]) Noack, Annal. 218, 90.

Experimenteller Teil.

I.

Einige Derivate des m-Xylylchlorphosphins.

Als Ausgangsmaterial dienten mir die von Weller[1] zuerst dargestellten Verbindungen des m-Xylylchlorphosphins, wie dieser es durch Anwendung von frischem Chloraluminium und Phosphortrichlorid (s. Einleitung) erhielt. Wie nun leicht ersichtlich, sind in Bezug auf die Stellung der einzelnen Seitenketten drei verschiedene Isomerien möglich:



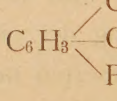
die aber, wie Weller schon nachwies, gans ausserordentliche Übereinstimmung in ihrem Verhalten zeigen.

[1]) Berichte 21, 1494.

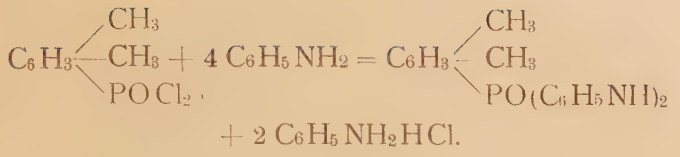
Er wies nach, dass das erhaltene Xylylchlorphosphin zum grossen Teil aus dem von der Stellung 1, 3, 4 besteht, für den Rest nimmt er 1, 3, 5 (?) an, doch bedarf PCl_2 in 5 noch der Bestätigung. Die entsprechenden Phosphinsäuren bezeichnete er mit α- (1, 3, 4) und β- (1, 3, 5 ?) Xylylphosphinsäure, die einzigen Xylylphosphinverbindungen, bei welchen durch sorgfältig ausgeführte fraktionierte Krystallisation eine Trennung der Isomeren möglich ist. Jedoch ist dieselbe äusserst mühsam und mit grossen Verlusten verbunden.

Es wurde daher versucht, andere noch nicht bekannte Verbindungen, Anilide und Phenolester, herzustellen und diese durch fraktionierte Krystallisation resp. Destillation zu trennen. Leider waren auch diese Versuche ohne Erfolg.

m-Xylylphosphoroxydianilid.



5,0 g Anilin wurden mit 8,3 g Xylylphosphoroxychlorid tropfenweise zusammengebracht, wobei unter heftiger Reaktion sofort eine feste Masse entstand. Durch Erwärmen gelöst, wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen und solange mit lauwarmem Wasser behandelt, bis alles gebildete salzsaure Anilin entfernt war. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



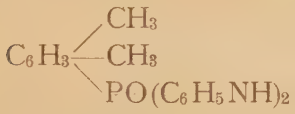
Das gebildete Dianilid ist in Chloroform und Äther ziemlich schwer löslich, lässt sich aber durch Verdunsten an der Luft aus absolutem Weingeist als schöne weisse Krystallmasse erhalten, deren Schmelzpunkt bei 191—193° C. liegt.

Eine ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,3975 g Substanz gaben bei 750 mm und 16° 30,0 ccm N.

Gefunden:

Berechnet für die Formel:



N = 8,33 %. N = 8,67 %.

Von Interesse sei an dieser Stelle bei der Darstellung des erwähnten m-Xylylphosphinoxychlorids eine Zersetzung des m-Xylylphosphintetrachlorids aufgeführt, welches ich einmal bei etwas zu starker Einwirkung von Chlor auf das m-Xylylchlorphosphin beobachtete. Es schieden sich kleine weisse Krystalle aus, welche den Schmelzpunkt 265° C. zeigten und sich bei der Analyse als ein dreifach im Kern gechlortes Xylol erwiesen.

Chlorbestimmung:

Angew. Substanz 0,2510 g, gefundenes AgCl 0,5122 g.

Gefunden:

Berechnet für die Formel:

$$C_6HCl_3\begin{matrix}/CH_3\\\backslash CH_3\end{matrix}$$

$Cl = 50{,}83\ \%$. $Cl = 50{,}47\ \%$.

Ebenso wie Anilin wirkt auch Phenol, die entsprechenden Ester bildend.

Phenolester der m-xylylphosphinigen Säure.

$$C_6H_3\begin{matrix}/CH_3\\|CH_3\\\backslash P.(C_6H_5O)_2\end{matrix}.$$

In einem kleinen Kölbchen, welches mit Steigrohr versehen war, wurden bei gewöhnlicher Temperatur 10,0 g Xylylchlorphosphin mit 10,0 g trockenen Phenols (etwas mehr als die berechnete Menge) einwirken gelassen. Am oberen Ende des Rohres schützte ein Chlorcalciumgefäss den Inhalt vor Feuchtigkeit. Später wurde das Gemisch unter Anwendung von mehr Wärme ins Ölbad gebracht und zwar solange, bis keine Salzsäure mehr entwich.

Nach dem Erkalten wurde das syrupartige, tief braun gefärbte Reaktionsprodukt im Vakuum fraktioniert, wobei erst geringe Mengen unveränderten

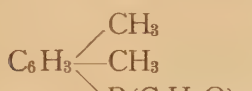
Phenols übergingen; das Thermometer stieg sehr schnell, bis endlich bei 13 mm und 215—220° C. eine dicke, ziemlich farblose, aber stark fluoreszierende Flüssigkeit überdestillierte. Sie zeigte syrupartige Konsistenz und erstarrte selbst nach längerem Stehen nicht. Beim Abkühlen bis auf — 12° C. wurde sie zwar fest, jedoch nicht krystallinisch.

Der Brechungsindex beträgt 1,5886. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Verbrennung:

0,4251 g Substanz ergaben 1,1568 g CO_2, 0,2304 g H_2O.

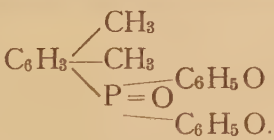
Berechnet nach der Formel: Gefunden:



C = 74,53 %. C = 74,21 %.

H = 5,90 „ H = 6,02 „

Phenolester der m-Xylylphosphinsäure.



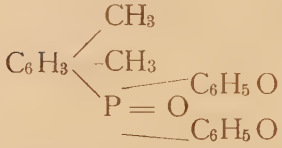
Derselbe wurde genau nach der beim Phenolester der m-xylylphosphinigen Säure beschriebenen Weise dargestellt, nur dass hier an Stelle des Chlorphosphins das Oxychlorphosphin tritt. Er gleicht

im allgemeinen in seinen Eigenschaften dem vorher angeführten, ist jedoch etwas dickflüssiger, fluoresziert ebenfalls und zeigt etwas mehr gelblich-grüne Färbung, ohne besonderen specifischen Geruch. Der Siedepunkt ist nicht konstant, er schwankt zwischen 270—278° C. bei 13 mm. Beim Abkühlen erstarrt er wohl, wird aber nicht krystallinisch. Sein Brechungsindex beträgt 1,5835.

Die Analyse ergab nach zweimaliger Destillation folgende Zahlen:

Angew. Substanz 0,3281 g. Gefunden wurden $CO_2 = 0{,}9394$, $H_2O = 0{,}1863$.

Berechnet nach der Formel:



Berechnet nach der Formel:	Gefunden:
C = 78,17 %.	C = 78,08 %.
H = 6,18 „	H = 6,30 „

Einwirkung von Chlor auf α- und β-m-Xylylphosphinsäure.

In der mannigfaltigsten Weise untersuchte ich die Einwirkungen von Chlor auf die α- und β-Xylylphosphinsäuren, doch waren sämtliche Bemühungen, eine gechlorte Säure zu erhalten, ohne Erfolg. Beide Säuren zeigten in ihrem Verhalten übereinstimmende negative Resultate. Es wurden immer gechlorte Xylole neben Spuren von gechlorten Säuren er-

halten. Schon bei ganz kurzer Einwirkung von Chlor auf die Säuren in den verschiedenen Lösungsmitteln schieden sich Krystalle ab, welche nach dem Reinigen bei 215° C. schmolzen und nach der Analyse Tetrachlorxylole waren.

Nitrierung der β-m-Xylylphosphinsäure.

Bei seinen Untersuchungen über Nitrierung der β-m-Xylylphosphinsäure gelangte Weller[1] zu einem Gemische von Nitro- und Toluphosphinsäure. Da ich noch über einen geringen Teil der β-Säure verfügte, stellte folgenden Versuch an:

In gut abgekühlte Salpetersäure trug ich allmählich unter Umrühren in kleinen Portionen die fein gepulverte β-Phosphinsäure ein, in der sie sich rasch löste, und liess eine Zeit stehen.

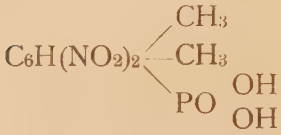
Hierauf goss ich die Lösung in kaltes Wasser. Selbst nach einiger Zeit konnte ich die Trübung oder Ausscheidung nicht bemerken, worauf langsam auf dem Wasserbade eingedampft wurde. Es hinterblieb eine Säure von gelblicher Farbe, die sich in Wasser ausserordentlich leicht löste und vollständig die Eigenschaften einer Nitrosäure zeigte, so verpuffte sie sehr rasch beim Erwärmen. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren gelang es mir, eine vollständig farblose Säure zu erhalten, deren Schmelzpunkt bei 229° C. lag. Die Stickstoffbestimmung

[1]) Berichte 21, 1494.

ergab jedoch, dass eine Dinitroxylylphosphinsäure vorlag.

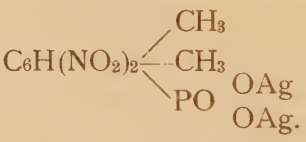
Angew. Substanz 0,3234 g bei 776,9 mm Druck und 15° C. 27,75 ccm N.

Berechnet für die Formel: Gefunden:



$N = 10{,}15\ \%$. $N = 10{,}26\ \%$.

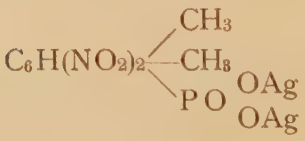
Neutrales β-dinitroxylylphosphinsaures Silber.



Die wässerige Lösung der Säure neutralisierte ich mit Ammoniak und fügte dann salpetersaures Silber hinzu. Das Salz fällt dann als ein weisser flockiger Niederschlag aus, der in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslich ist. Der gut ausgewaschene lufttrockene Niederschlag ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

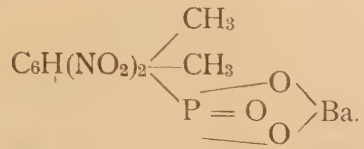
Angew. Substanz 0,2013 g, gew. AgCl 0,1174.

Ausger. nach der Formel: Gefunden:



$Ag = 44{,}01\ \%$. $Ag = 43{,}91\ \%$.

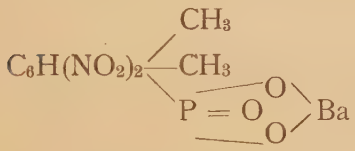
Neutrales β-dinitroxylylphosphinsaures Baryum.



Dieses Salz wurde erhalten, indem die heisse Lösung der β-Dinitroxylylphosphinsäure mit kohlensaurem Baryt neutralisiert wurde, worauf sich dasselbe in dünnen weissen Blättchen abschied. Da es sich zum Teil in kaltem Wasser löste, in heissem sich wieder abschied, wurde es mit kochendem Wasser gut ausgewaschen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Angew. Substanz 0,2741 g, gefunden $BaSO_4$ 0,1549 g.

Berechnet nach der Formel: Gefunden:



Ba = 33,39 %. Ba = 33,27 %.

Auch Piperidin, dessen Einwirkung auf die Chlorphosphine des Monochlorbenzols, Anisols und Phenetols ich näher untersuchte und welche Verbindungen sich alle durch besondere Krystallisationsfähigkeit auszeichnen, liess ich auf das m-Xylylchlorphosphin einwirken, doch wurde nur eine syrupartige an der Luft sich trübende Flüssigkeit erhalten, die selbst nach längerem Stehen nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

II.

Derivate des Anisylchlorphosphins.

Es liegt der Gedanke nahe, dass Piperidin, wenn es mit einem Chlorphosphin, und zwar 1 Molekül Chlorphosphin und 4 Moleküle Piperidin, zusammengebracht wird, in der Weise reagiert, dass $C_5H_{10}N$ (zweimal) an Stelle von Cl_2 tritt, unter gleichzeitiger Abspaltung von salzsaurem Piperidin, was nachstehende Gleichung besagt:

$$x\,PCl_2 + 4\,C_5H_{10}NH = x\,P(C_5H_{10}N)_2 \cdot 2\,C_5H_{10}\overset{NH}{\underset{HCl}{}}.$$

Michaelis und Luxembourg[1] stellten fest, dass sich im Phosphortrichlorid die drei Chloratome glatt durch Piperidinreste ersetzen lassen, indem ein n-Phosphin $(C_5H_{10}N)_3P$ entstand.

Später untersuchte Schlüter[2] die entsprechenden Verbindungen des Phosphenylchlorids mit Erfolg.

In nachstehender Abhandlung habe ich nun meine Untersuchungen über das Anisyl-, Phenetyl- und Monochlorphenyl-Chlorphosphin niedergelegt, wobei ich nicht unterlassen will zu bemerken, dass auch das Xylylchlorphosphin mit Piperidin reagiert, jedoch nur zähe Flüssigkeiten resultieren und es nicht gelingt, Krystalle daraus zu isolieren.

---

[1]) Ber. 1895, S. 2205.

[2]) Schlüter, Inaug.-Diss. Rostock 1896.

Dipiperidoanisylphosphin.

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\P(C_5H_{10}N)_2\end{matrix}.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 5,0 g Anisylchlorphosphin (nach dem Verfahren von Ph. Kunz) mit käuflichem Aluminiumchlorid hergestellt, (s. Einleit.) in wasserfreiem Äther gelöst und allmählich in eben eine solche Lösung von 8,5 g Piperidin eingetragen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt sofort Abscheidung von salzsaurem Piperidin ein, jedoch ist es von grossem Vorteile, durch Erhitzen auf dem Wasserbade die Reaktion zu Ende zu führen. Nach dem Filtrieren und sorgfältigem Auswaschen wurde der Äther verdunsten gelassen. Es hinterblieb immer ein dicker Syrup, der beim Erkalten zähe wird, so dass er sich nicht mehr aus dem Gefässe ausgiessen lässt. Nur ein einziges Mal resultierte eine schöne Krystallmasse. Bringt man davon nur ganz wenig in den Syrup, so kann man schon nach einigen Stunden eine vom Innern ausgehende Krystallbildung bemerken. Nach dem Befreien der anhängenden Verunreinigungen zeigten sie den Schmelzpunkt 69° C.

Die Bildung war nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\PCl_2\end{matrix} + 4\,C_5H_{10}NH = C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\P=(C_5H_{10}N)_2\end{matrix} + 2\,C_5H_{10}NH.HCl.$$

Die ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

Angew. Substanz 0,2410 g, gefunden 20 ccm N bei 762 mm und 16° C.

Berechnet nach der Formel: Gefunden:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\P.(C_5H_{10}N)_2\end{matrix}$$

N = 9,15 %. N = 9,66 %.

Dipiperidoanisylmethylphosphoniumjodid.

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\P=(C_5H_{10}N)_2\\-CH_3\\-J.\end{matrix}$$

Dipiperidoanisylphosphin wird von Jodmethyl sehr leicht gelöst, bis ganz plötzlich unter bedeutender Wärmeentwickelung Einwirkung beobachtet wird, und falls Methyljodid in nicht zu grossem Überschusse vorhanden ist, erstarrt die ganze Masse zu einem festen Krystallbrei, indem sich das gebildete Dipiperidoanisylmethylphosphoniumjodid abscheidet.

Durch Behandeln mit Äther vom Methyljodid befreit, hinterbleibt ein öliges oft mit Krystallen untermischtes Einwirkungsprodukt, welches sich leicht in Wasser löst und beim Verdunsten desselben in kleinen Nadeln sich abscheidet. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmelzen sie bei 150° C.

Die Jodbestimmung ergab folgende Zahlen:

Angew. Substanz 0,3421 g, gewogenes AgJ = 0,2182 g.

Berechnet nach der Formel: Gefunden:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\P=(C_5H_{10}N)_2\\-CH_3\\-J\end{matrix}$$

J = 34,80 %. J = 34,46 %.

Dipiperidoanisyläthylphosphoniumjodid.

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\P=(C_5H_{10}N)_2\\-C_2H_5\\-J.\end{matrix}$$

Diese Verbindung wird analog der vorher erwähnten gewonnen, doch muss das Gemisch einige Zeit im Wasserbade erwärmt werden, bis Einwirkung erfolgt. Die Äthylverbindung stellt kleine sechsseitige Prismen vor, deren Schmelzpunkt bei 155° C. liegt. Die Jodbestimmung ergab folgende Zahlen:

Angew. Substanz 0,4721 g, gewogenes AgJ — 0,2377 g.

Berechnet nach der Formel: Gefunden:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\P=(C_5H_{10}N)_2\\-C_2H_5\\-J\end{matrix}$$

J = 27,41 %. J = 27,19 %.

Dipiperidoanisylpropylphosphoniumjodid.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ P = (C_5H_{10}N)_2 \\ - C_3H_7 \\ - J. \end{matrix}$$

Dasselbe wird wie die vorhergehenden Jodide erhalten, nur ist direktes Kochen notwendig. Das Propyljodid bildet kleine tafelförmige Blättchen, die bei 165° C. schmelzen.

Jodbestimmung:

Angew. Substanz 0,6912 g, gewogenes AgJ = 0,1925 g.

Berechnet nach der Formel:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ P = (C_5H_{10}N)_2 \\ - C_3H_7 \\ - J \end{matrix}$$

$J = 26{,}60\ \%$.

Gefunden:

$J = 26{,}45\ \%$.

Dipiperidoanisylmethylphosphoniumhydroxyd.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ P = (C_5H_{10}N)_2 \\ - CH_3 \\ - OH. \end{matrix}$$

Um aus dem Dipiperidoanisylmethylphosphoniumjodid die Base zu gewinnen, wurde wie folgt verfahren: Das Methyljodid wird in Wasser gelöst und mit feuchtem Silberoxyd versetzt und dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Filtrieren und Abdampfen hinterbleibt

ein hellgelbes Öl, basischen Charakters, welches aber auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden kann. Es ist notwendig, dasselbe vor Luft zu schützen, da es begierig Kohlensäure aufzunehmen bestrebt ist.

Dipiperidoanisylmethylphosphoniumchlorid.

$$C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ P = (C_5H_{10}N)_2 \\ -CH_3 \\ -Cl. \end{cases}$$

Auf Zusatz von Salzsäure zu dem vorherbeschriebenen Hydroxyd müsste unter Abspaltung von Wasser das entsprechende Chlorid entstehen. Jedoch lässt sich dasselbe auf keine Weise isolieren, da es sehr leicht zersetzlich ist. Sowohl beim Eindampfen, als auch schon beim Verdunsten über Schwefelsäure resultierten zwar Krystalle, die aber aus einem Gemische von anisylphosphiniger Säure und salzsaurem Piperidin bestanden und sich durch Behandeln mit absolutem Weingeist trennen liessen. In diesem löst sich die anisylphosphinige Säure und scheidet sich später beim Verdunsten wieder ab. Der Schmelzpunkt stimmte mit dem von Ph. Kunz angegebenen 108° C. genau überein. Der Rückstand, das salzsaure Piperidin, wurde durch den Schmelzpunkt 237° C. und das dargestellte Platindoppelsalz als solches erkannt.

Dagegen gelang es mir, das Platindoppelsalz

des Dipiperidomethylphosphoniumchlorids zu erhalten.

Die Base wird bis zur schwachsauren Reaktion mit Salzsäure versetzt und darauf schnell Platinchlorid zugefügt, worauf sich das Doppelsalz als ölige Masse abscheidet, die durch Reiben mit dem Glasstabe sehr bald erstarrt. Aus Alkohol krystallisiert es in kleinen gelben Nädelchen.

Die Platinbestimmung ergab folgende Zahlen:

Angew. Substanz 0,1741 g, gewogenes Pt 0,0319 g.

Berechnet nach der Formel: Gefunden:

$$\left[C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ P=(C_5H_{10}N)_2 \\ -Cl \\ -CH_3 \end{cases} \right]_2 PtCl_4$$

Pt = 18,75 %. Pt = 18,32 %.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das Dipiperidoanisylphosphin.

Beim Übergiessen des Dipiperids mit Schwefelkohlenstoff tritt unter Lösung eine intensive Rotfärbung, ähnlich den aliphatischen Aminen ein, die aber nach einiger Zeit, besonders beim schwachen Erwärmen, verschwindet. Nachdem der überschüssige Schwefelkohlenstoff verdunstet ist, scheiden sich gelbe Blättchen ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstanten Schmelzpunkt (148° C.) zeigen.

Die gelbe Farbe behalten sie bei, lösen sich nicht in Äther, nur ganz wenig in Alkohol. Beim Liegen an der Luft tritt sehr bald Zersetzung ein. Die Untersuchungen ergaben, dass eine Verbindung von sehr schwankendem Schwefelgehalt sich bildet, welcher nach mehrmaligem Umkrystallisieren allmählich abnimmt, wofür nachstehende Analysen genügenden Beweis liefern, doch kann man wohl mit Bestimmtheit annehmen, dass dieser Verbindung die Formel

$$C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ P=(C_5H_{10}N)_2 \\ CS_2 \end{cases}$$

zukommt, da die gefundenen 17,07 % S dieser Verbindung am nächsten steht, welche 16,75 % S enthält.

Schwefelbestimmungen:

1.	aus CS_2	(einmal kryst.)	24,28 %	S,
2.	„ CS_2	(zweimal kryst.)	23,29 „	S,
3.	„ CS_2 und C_6H_6	do.	22,73 „	S,
4.	„ CS_2 und C_6H_6	do.	22,91 „	S,
5.	„ C_6H_6	do.	19,29 „	S,
6.	„ „	(viermal kryst.)	17,07 „	S.

Schwefel-Einwirkung.

Da es mir gelang, bei der entsprechenden Verbindung des Monochlorbenzols (im nächsten Teile der Abhandlung beschrieben) ein schön krystallisierendes Schwefeladditionsprodukt herzustellen, untersuchte ich es auch beim Anisol. Im molekularen Verhältnisse wurde Schwefel mit dem Dipiperidoanisylphosphin im Ölbade auf 150 ° C. längere Zeit erhitzt, wobei eine dicke, ölige Masse

resultierte, aus der auf keine Weise Krystalle isoliert werden konnten. Bei Anwendung von Temperaturen unter 150° C. liess sich das unveränderte Ausgangsmaterial wieder gewinnen, während bei 170—180° Abspaltung von Piperidin eintrat.

Dipiperidoanisylbenzylphosphoniumchlorid.

Analog den vorher angeführten Verbindungen wird auch Benzylchlorid addiert, jedoch ist die Einwirkung eine sehr geringe und muss durch längeres Erwärmen auf 80—90° C. unterstützt werden. Zu diesem Zwecke übergiesst man das Dipiperidid damit und erhitzt auf dem Wasserbade am Rückflusskühler.

Mit wasserfreiem Äther das überschüssige Benzylchlorid abgewaschen, hinterbleibt das Dipiperidoanisylbenzylphosphoniumchlorid als dickes Öl, welches sehr leicht in Wasser löslich ist, aber nicht krystallisiert. Fügt man zu der wässerigen Lösung eine stark konzentrierte Jodkaliumlösung, so scheidet sich als ölige Masse, die durch Reiben sehr bald erstarrt, das

Dipiperidoanisylbenzylphosphoniumjodid

$$C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ P=(C_5H_{10}N)_2 \\ -J \\ -C_6H_5CH_2 \end{cases}$$

ab, welches in Äther und Petroläther unlöslich, aus Alkohol in schneeweissen Blättchen erhalten werden kann.

Der Schmelzpunkt liegt bei 140° C.

Die Jodbestimmung ergab folgende Zahlen:

Angew. Substanz 0,2109 g, gefundenes AgJ = 0,0912 g.

Berechnet für die Formel: Gefunden:

$$C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ P=(C_5H_{10}N)_2 \\ -J \\ -C_6H_5CH_2 \end{cases}$$

J = 23,60 %. J = 23,32 %.

III.

Derivate des Monochlorphenylphosphins.

Nach dem Verfahren, wie es Maecker[1] angiebt, d. h. mit ganz frischem selbstbereitetem Chloraluminium, stellte ich das Monochlorphenylchlorphosphin her.

---

[1]) Maecker, Inaug.-Diss. Rostock 1893.

Dipiperidomonochlorphenylchlorphosphin.

$$C_6H_4\begin{cases}Cl\\P=(C_5H_{10}N)_2.\end{cases}$$

Ebenso wie bei der entsprechenden Anisolverbindung liess ich in ätherischer Lösung 15,0 g Chlorphosphin auf 23,8 g Piperidin einwirken. Nach dem Filtrieren und Verdunsten des Lösungsmittels scheiden sich dann kleine durchsichtige Krystalle ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 95° C. zeigen. Sie sind hygroskopisch und zerfliessen bei einigem Stehen an der Luft. Die Reaktion war nach folgender Gleichung erfolgt:

$$C_6H_4\begin{cases}Cl\\P=Cl_2\end{cases} + 4\,C_5H_{10}NH = 2\,C_6H_4\begin{cases}Cl\\P=(C_5H_{10}N)_2\end{cases} + 2\,C_5H_{10}NHHCl.$$

Bei Einwirkung von verdünnter Salzsäure wird das Piperidin wieder abgespalten, unter Bildung monochlorphenylphosphiniger Säure, die sich erst als ölige Tropfen am Boden abscheidet, nach längerem Stehen aber erstarrt. In ihren Lösungsverhältnissen und Schmelzpunkt 131° C. stimmt sie mit der von Maecker beschriebenen vollkommen überein.

Die Stickstoffbestimmung des Dipiperidomonochlorphenylphosphins ergab folgende Zahlen:

Angew. Menge 0,2203 g, gefunden 18 ccm N bei 763 mm und 24° C.

Berechnet nach der Formel:	Gefunden:
$C_6H_4\begin{cases}Cl\\P=(C_5H_{10}N)_2\end{cases}$	
N = 9,00 %.	N = 9,07 %.

Dipiperidomonochlorphenylmethyl-phosphoniumjodid.

$$C_6H_4 \begin{cases} Cl \\ P=(C_5H_{10}N)_2 \\ -CH_3 \\ -J. \end{cases}$$

Auch das Dipiperidomonochlorphenylphosphin ist im stande, Jodmethyl zu addieren und zwar wirkt es schon beim Übergiessen bei gewöhnlicher Temperatur ein, indem alles zu einer festen Masse erstarrt. Das Jodid ist unlöslich in Äther, leichter in Alkohol, sehr leicht in Wasser, aus dem es umkrystallisiert werden kann.

Der Schmelzpunkt liegt bei 223° C.

Die Jodbestimmung ergab folgende Zahlen:

Angew. Substanz 0,2561 g, gewogenes AgJ = 0,1330 g.

Berechnet nach der Formel: Gefunden:

$$C_6H_4 \begin{cases} Cl \\ P=(C_5H_{10}N)_2 \\ -CH_3 \\ -J \end{cases}$$

J = 28,25 %. J = 28,03 %.

Weitere Versuche, auch höhere Alkyljodide analog den anderen Verbindungen herzustellen, waren erfolglos.

Dipideridomonochlorphenylmethyl-phosphoniumhydroxyd.

$$C_6H_4\begin{cases}Cl\\ P=(C_5H_{10}N)_2\\ -CH_3\\ -OH.\end{cases}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wird die Methyljodidverbindung in weingeistiger Lösung mit feuchtem Silberoxyd versetzt und unter öfterem Umschütteln zur Seite gestellt. Nach dem Filtrieren und Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbes Öl, welches begierig Kohlensäure aus der Luft aufnimmt, die beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wieder unter Aufschäumen frei wird.

Dipiperidomonochlorphenylmethyl-phosphoniumchlorid.

$$C_6H_4\begin{cases}Cl\\ P=(C_5H_{10}N)_2\\ -CH_3\\ -Cl.\end{cases}$$

Während sich beim Anisol das entsprechende Methylchlorid auf Zusatz von Salzsäure zum Hydroxyd nur in Lösung und in Form seines Platindoppelsalzes erhalten lässt, ist dieselbe Verbindung vom Monochlorbenzol leicht fassbar. Es lässt sich darstellen, indem man die mit verdünnter Salzsäure versetzte Lösung des Hydroxydes entweder eindampft oder

freiwillig verdunsten lässt. Es sind kleine Nadeln mit dem Schmelzpunkt 165° C., die aus Alkohol und Wasser krystallisieren.

Die Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

Angew. Substanz 0,3214 g, gefundenes AgCl 0,1249 g.

Berechnet nach der Formel: Gefunden:

$$C_6H_4\begin{cases}Cl\\ P=(C_5H_{10}N)_2\\ -CH_3\\ -Cl\end{cases}$$

Cl = 9,83 %. Cl = 9,62 %.

Zur weiteren Untersuchung dieser Verbindung wurden Platindoppelsalze davon, sowohl von dem durch Eindampfen erhaltenen, als auch von dem in Lösung befindlichem Chloride hergestellt, wobei ein Überschuss von Salzsäure zu vermeiden ist. Beide Salze sind identisch und lassen sich aus Weingeist umkrystallisieren.

Platindoppelsalz des Dipiperidomonochlorphenylmethylphosphoniumchlorids.

$$\left\{C_6H_4\begin{cases}Cl\\ P=(C_5H_{10}N)_2\\ -CH_3\\ -Cl\end{cases}\right\}_2 PtCl_4.$$

Ockergelbes Pulver, welches unlöslich in Wasser ist.

a) In Lösung, das Hydroxyd eben mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt.

Angew. Substanz 0,1294 g, gewogenes Platin 0,0237 g.

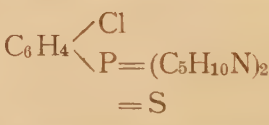
Berechnet nach obiger Formel:	Gefunden:
Pt = 18,60 %.	Pt = 18,41 %.

b) Das Chlorid in Wasser gelöst und mit Platinchlorid gefällt.

Angew. Substanz: 0,2038 g gewogenes Pt = 0,0374 g.

Berechnet nach der Formel:	Gefunden:
Pt = 18,60 %	Pt = 18,35 %.

Dipiperidomonochlorphenylphosphoniumsulfid.



$$C_6H_4\begin{cases}Cl\\ P=(C_5H_{10}N)_2\\ =S\end{cases}$$

4 g Dipiperidomonochlorphenylphosphin wurden mit 0,52 g Schwefel 5 Stunden lang im Ölbade auf 170 — 180° C. erhitzt, wobei sich sehr bald eine dunkelrote Färbung bemerkbar machte. Nach dem Erkalten erstarrte der Rückstand und wurde nun mit Benzol aufgenommen und daraus mehrmals umkrystallisiert. Die angestellten Schwefelbestimmungen ergaben immer zu viel, (um 4 %) von mechanisch beigemengtem Schwefel. Da die Krystalle noch gelbe Färbung zeigten, wurden sie in weingeistiger Lösung mit reiner Knochenkohle am Steigrohr längere Zeit

gekocht. Nach dem Filtrieren und Erkalten des Alkohols schied sich die Verbindung in Form kleiner Warzen ab, die bei 141° C. schmelzen.

Die Schwefelbestimmung ergab folgende Resultate:

Angew. Substanz 0,2569 g, gewogenes $BaSO_4$ 0,1728 g.

Berechnet nach der Formel: Gefunden:

$$C_6H_4 \begin{cases} Cl \\ P=(C_5H_{10}N)_2 \\ =S \end{cases}$$

S = 9,34 %. S = 9,22 %.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das Dipiperidomonochlorphenylphosphin.

Auch beim Zusammenbringen von Schwefelkohlenstoff mit dem Dipiperidomonochlorphenylphosphin tritt eine Rotfärbung auf, die aber sehr bald wieder verschwindet. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes hinterbleibt ein gelblich gefärbtes Öl. Dasselbe mit Benzol aufgenommen und einer Temperatur von —10° C. ausgesetzt, hinterlässt beim Auftauen ein gelblich gefärbtes, schuppenförmiges Pulver, dessen Schmelzpunkt zwischen 95 und 96° C. liegt. Es ist sehr wenig beständig, indem es sich unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff zersetzt. Die Analysen ergaben wenig übereinstimmende Resultate. Bei den zahlreich ausgeführten Schwefelbestimmungen konnte auch hier beobachtet werden,

dass nach jedesmaliger Umkrystallisation der Schwefelgehalt sich verminderte, so dass man auch dieser Verbindung die Formel

$$C_6H_4 \begin{cases} Cl \\ P = (C_5H_{10}N)_2 \\ \quad\;\; CS_2 \end{cases}$$

zuschreiben kann.

Dipiperidomonochlorphenylbenzylphosphoniumchlorid.

$$C_6H_4 \begin{cases} Cl \\ P = (C_5H_{10}N)_2 \\ \quad\;\; -Cl \\ \quad\;\; -C_6H_5CH_2. \end{cases}$$

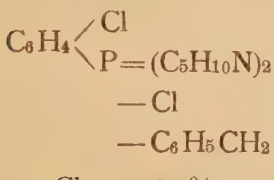
Diese Verbindung, welche sich durch grosse Wasserlöslichkeit auszeichnet, setzt der Darstellung dadurch einige Schwierigkeiten entgegen. Das Verfahren, nach welchem es mir gelang, selbige vollständig rein in Form weisser Blättchen vom Schmelzpunkt 75° C. zu erhalten, war folgendes: Das Dipiperidid wird mit Benzylchlorid übergossen und am Steigrohr bei Wasserbadtemperatur einiger Zeit erwärmt. Mit wasserfreiem Äther das überschüssige Benzylchlorid entfernt, hinterbleibt das Chlorid als ölige, schmierige Masse, die sich sehr leicht in Wasser löst, daraus aber nicht krystallisiert. Die Lösung wird nun an einem kühlen Orte eine Nacht in eine Eismischung gestellt und am anderen Morgen

die erstarrte Masse auf Thonteller gebracht. Beim ganz allmählichen Auftauen hinterbleibt, wenn auch mit Verlust, das Chlorid.

Die Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

Angew. Substanz 0,1570 g, gewogenes AgCl = 0,048 g.

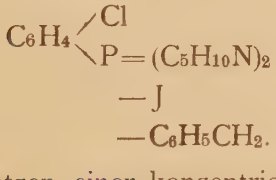
Berechnet nach der Formel: (Cl nur in der Seitenkette)



Cl = 7,66 %.

Gefunden: Cl = 7,51 %.

Dipiperidomonochlorphenylbenzylphosphoniumjodid.



Beim Versetzen einer konzentrierten Jodkaliumlösung zum Dipiperidomonochlorphenylbenzylphosphoniumchlorid entsteht obengenanntes Jodid, welches in Wasser so gut wie unlöslich ist und dadurch von dem sich bildenden Chlorkalium getrennt werden kann. Aus Weingeist lässt es sich in Form kleiner Nadeln erhalten, die in Äther unlöslich sind. Schmelzpunkt 205° C.

Die Jodbestimmung ergab folgende Zahlen:

Angew. Substanz 0,233 g, gewogenes AgJ = 0,1020 g.

Berechnet nach der Formel:	Gefunden:
$C_6H_4 \begin{cases} Cl \\ P=(C_5H_{10}N)_2 \\ -J \\ -C_6H_5CH_2 \end{cases}$	
J = 24,01 %.	J = 23,64 %.

IV.

Derivate des Phenetylchlorphosphins.

In derselben Weise wie bei den vorhergenannten Chlorphosphinen untersuchte ich die Einwirkung von Piperidin auf das Phenetylchlorphosphin, welches ich nach der von Ph. Kunz angegebenen Synthese vermittelst käuflichen Aluminiumchlorids (s. Einl.) herstellte.

Dipiperidophenetylphosphin.

$$C_6H_4 \begin{cases} OC_2H_5 \\ P=(C_5H_{10}N)_2. \end{cases}$$

Dasselbe entsteht, wenn 5 g Chlorphosphin mit 7,6 g Piperidin zusammengebracht wird. Die Einwirkung ist eine ziemlich heftige, weshalb dieselbe

am besten in ätherischer Lösung ausgeführt wird. Nach dem Abfiltrieren des salzsauren Piperidins krystallisiert nach dem Verdunsten des Äthers nach einiger Zeit das Dipiperidophenetylphosphin aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wasserfreiem Äther, Weingeist schmelzen die Krystalle bei 84° C.

Die Reaktion erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}OC_2H_5\\PCl_2\end{matrix} + 4\,C_5H_{10}NH = C_6H_4{<}\begin{matrix}OC_2H_5\\P=(C_5H_{10}N)_2\end{matrix} + 2\,C_5H_{10}NHHCl.$$

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

Angew. Substanz 0,4321 g, gefundener Stickstoff 32,0 ccm bei 775 mm und 15° C.

Berechnet nach der Formel:	Gefunden:
$C_6H_4{<}\begin{matrix}OC_2H_5\\P=(C_5H_{10}N)_2\end{matrix}$	
N = 8,75 %.	N = 8,82 %.

Dipiperidophenetylmethylphosphoniumjodid.

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}OC_2H_5\\P=(C_5H_{10}N)_2\end{matrix}$$
$$-J$$
$$-CH_3.$$

Dasselbe wird analog wie ich es bei denselben Verbindungen des Anisols und Monochlorbenzols angegeben habe, erhalten.

Es ist in Wasser und Weingeist löslich und stellt kleine nadelförmige Krystalle vor, die bei 168° C. schmelzen.

Die Jodbestimmung ergab folgende Zahlen:

Angew. Substanz 0,2109 g, gewogenes AgJ – 0,1063 g.

Berechnet nach der Formel: Gefunden:

$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\P=(C_5H_{10}N)_2\\-J\\-CH_3\end{cases}$$

$J = 27{,}48\ \%$. $J = 27{,}21\ \%$.

Auch höhere Alkyljodide werden von dem Dipiperidid des Phenetylphosphin addiert.

Dipiperidophenetyläthylphosphoniumjodid.

$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\P=(C_5H_{10}N)_2\\-J\\-C_2H_5.\end{cases}$$

Dasselbe zeigt grosse Ähnlichkeit mit dem Methyljodid. Kleine schneeweisse Krystalle, die bei 171° C. schmelzen.

Die Jodbestimmung ergab folgende Zahlen:

Angew. Substanz 0,3004 g, gewogenes AgJ = 0,1471 g.

Berechnet nach der Formel: Gefunden:

$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\ P=(C_5H_{10}N)_2\\ -J\\ -C_2H_5\end{cases}$$

$J = 26{,}68\ \%$. $J = 26{,}43\ \%$.

Dipiperidophenetylpropylphosphoniumjodid.

$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\ P=(C_5H_{10}N)_2\\ -J\\ -C_3H_7.\end{cases}$$

Kleine schneeweisse Krystalle, welche bei 182° C. schmelzen.

Die Jodbestimmung ergab folgende Zahlen:

Angew. Substanz 0,2483 g, gewogenes AgJ = 0,1182 g.

Berechnet nach der Formel: Gefunden:

$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\ P=(C_5H_{10}N)_2\\ -J\\ -C_3H_7\end{cases}$$

$J = 25{,}91\ \%$. $J = 25{,}69\ \%$.

Dipiperidophenetylmethylphosphoniumhydroxyd.

$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\ P=(C_5H_{10}N)_2\\ -OH\\ -CH_3.\end{cases}$$

Wird das Dipiperidophenetylmethylphosphoniumjodid in wässeriger Lösung mit feuchtem Silberoxyd behandelt, so entsteht unter Abscheidung von Jodsilber obengenannte Base, die wie die anderen Hydroxyde aus einem dicken, etwas bräunlich gefärbten Öle besteht, welches Kohlensäure begierig absorbiert. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure entsteht das

Dipiperidophenetylmethylphosphoniumchlorid.

$$C_6H_4 \begin{cases} OC_2H_5 \\ P=(C_5H_{10}N)_2 \\ -Cl \\ -CH_3. \end{cases}$$

Dasselbe ist in Wasser und Weingeist löslich und lässt sich daraus als feine Nadeln erhalten, die bei 142° C. schmelzen.

Chlorbestimmung:

Angew. Substanz 0,3180 g, gewogenes AgCl = 0,1208 g.

Berechnet nach der Formel:	Gefunden:
$C_6H_4 \begin{cases} OC_2H_5 \\ P=(C_5H_{10}N)_2 \\ -Cl \\ -CH_3 \end{cases}$	
Cl = 9,58 %.	Cl = 9,40 %.

Platindoppelsalz vom Dipiperidophenetylmethylphosphoniumchlorid.

$$\left(\begin{array}{l} C_6H_4 \begin{cases} OC_2H_5 \\ P = (C_5H_{10}N)_2 \end{cases} \\ \qquad\qquad -Cl \\ \qquad\qquad -CH_3 \end{array}\right)_2 PtCl_4.$$

Zur wässerigen Lösung des Chlorids Platinchlorid hinzugegeben, fällt nach einiger Zeit das Doppelsalz aus. Dasselbe ist in absolutem Weingeist löslich und krystallisiert daraus in büschelförmig zusammenliegenden Gruppen.

Platinbestimmung:

Angew. Substanz 0,1421 g, gewogenes Pt = 0,0256 g.

Berechnet nach obiger Formel:	Gefunden:
Pt = 18,03 %.	Pt = 17,80 %.

Einwirkung von Schwefel und Schwefelkohlenstoff auf das Dipiperidophenetylphosphin.

Beim Behandeln des Dipiperidids mit Schwefel im molekularen Verhältnisse bei einer Temperatur von 150° C. liess daraus stets das unveränderte Ausgangsmaterial isolieren, während bei Steigerung der Temperatur ölige Massen resultieren, aus denen es nicht gelingt, ein Sulfid wie bei dem Monochlorbenzol zu gewinnen.

Auch Schwefelkohlenstoff tritt mit dem Dipiperidid unter Rotfärbung in Reaktion. Es gelang mir kleine, ziemlich farblose Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 103° herzustellen, deren Schwefelbestimmungen leider keine übereinstimmende Resultate ergaben.

Dipiperidophenetylbenzylphosphoniumjodid.

$$C_6H_4\begin{cases} O\,C_2H_5 \\ P=(C_5H_{10}N)_2 \\ -J \\ -C_6H_5CH_2. \end{cases}$$

Das Dipiperidophenetylbenzylphosphoniumchlorid ist ein dickes Öl, nicht unähnlich der analogen Verbindung des Anisols. Beim Zusammenbringen mit einer konzentrierten Jodkaliumlösung scheidet sich das Jodid aus und kann aus Weingeist in Form kleiner Nadeln erhalten werden. Selbst nach mehrmaligem Umkrystallisieren haftet aber der Verbindung ein eigentümlicher Geruch an, der durch Abwaschen mit wasserfreiem Petroläther sich leicht entfernen lässt.

Schmelzpunkt 163° C.

Jodbestimmung:

Angew. Substanz 0,2014 g, gewogenes AgJ = 0,0871 g.

Berechnet nach der Formel:

$$C_6H_4 \begin{cases} O\,C_2H_5 \\ P=(C_5H_{10}N)_2 \\ -J \\ -C_6H_5CH_2 \end{cases}$$

$J = 23{,}60\ \%$.

Gefunden:

$J = 23{,}33\ \%$.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität zu Rostock ausgeführt.

Mit Freuden benutze ich die Gelegenheit, Herrn Professor Dr. Michaelis, auf dessen Veranlassung ich die Arbeit unternahm, auch an dieser Stelle für seine Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.